

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 実用新案出願公開

⑫ 公開実用新案公報 (U)

昭59—128733

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>

H 01 L 21/31

21/306

識別記号

庁内整理番号

7739—5 F

8223—5 F

⑯ 公開 昭和59年(1984) 8 月30日

審査請求 有

(全 頁)

⑰ III - V 族化合物半導体の表面処理装置

⑱ 実 願 昭59—238

⑲ 出 願 昭49(1974)10月 2 日

(前特許出願日援用)

⑲ 考 案 者 渡辺久恒

東京都港区芝五丁目33番 1 号日

⑲ 考 案 者

本電気株式会社内

野口今朝男

東京都港区芝五丁目33番 1 号日

本電気株式会社内

⑲ 出 願 人

日本電気株式会社

東京都港区芝 5 丁目33番 1 号

⑲ 代 理 人

弁理士 内原晋

明 細 書

考案の名称 III-V 族化合物半導体の表面処理  
装置

実用新案登録請求の範囲

液体あるいは蒸気あるいは気体を滴す上部にフ  
タが設けられた処理容器で、かつ上記液体あるい  
は蒸気あるいは気体の導入および排出を兼ねる口  
もしくはパイプを少なくとも2つ以上有し、該導  
入排出口もしくはパイプの少なくとも1つが被処  
理ウェハ−の上記容器内装填時の高さ以上の位置  
に上記導入排出口もしくはパイプの先端が設けら  
れ、他の少なくとも1つの口もしくはパイプが上  
記容器底部に設けられ、かつ上記各々の導入排  
出口もしくはパイプに接続したバルブが設けられ  
た処理容器であることを特徴とする III-V 族化合物  
半導体の表面処理装置。 5 10 15

(1)

254

## 考案の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本考案は、Ⅲ—Ⅴ族化合物半導体ウェハーを洗浄後直ちに同一容器内で、その表面に保護膜を形成するための処理装置に関するものである。

5

## (従来技術)

従来、インゴットから切り出されたⅢ—Ⅴ族化合物半導体ウェハーは以下に述べる手順で結晶成長用基板として完成させられてきた。すなわち、インゴットから切り出されたウェハーはその表面を鏡面にするために機械研磨あるいは機械化学研磨を受ける。この後、研磨治具から取りはずされウェハーは研磨治具に固定するために用いたワックスを除くため洗浄を受ける。アセトンあるいはトリクレンなどの有機溶剤で還留洗浄あるいは煮沸洗浄あるいは超音波洗浄で洗い落とし、窒素ガスなどの不活性ガスを吹き付け、乾燥させる。この後、これらのウェハーはアルコールを満たした容器あるいは乾燥箱あるいは単にウェハー容器に保管される。保管されているウェハーは必要に応じて

10

15

20

(2)

じて取り出され次の処理を受ける。例えば、砒化ガリウムウェハーをエピタキシャル成長用基板として用いる場合、通常、硫酸系化学エッチング液に浸して表面をエッチングし清浄表面を得た後、成長装置内にセットされる。

5

( 従来技術の問題点 )

以上が従来のウェハー処理方法であるが、この従来のウェハー処理方法には以下に述べる欠点がある。第1に、各工程が独立し、個別の処理装置を用いるため作業が煩雑であり、時間もかかる。

10

第2に、清浄化されたウェハー表面は、工程が独立しているため、工程と工程の間にしばしば空気中に晒され、空気中の微小な塵埃が表面に付着するなどして汚染される。この付着物がその後の処理、例えば結晶成長工程に悪影響を与える。第3に、繁雑な処理作業の操作によりウェハー表面は損傷を受けやすい。第4に、従来の硫酸系化学薬品による表面エッチング処理には以下に述べる重大な欠点がある。すなわち、結晶成長用基板として用いる場合、ウェハーは成長装置にセットさ

15

20

(3)

れる直前にその表面を $10\sim 100\mu m$ 程度エッチングされるが、この処理により、鏡面に研磨されていたウェハー表面の周辺部は必然的にダレを生じる。

このエッチング工程を十分に慎重かつエッチング液を撪拌しつつ行っても、ウェハーの周辺部から $2\sim 8mm$ の幅は、その中央部に比較して丸味を帯び、ウェハー全体を見ると平坦性が損われる。

5

この平坦性の悪さは、その後の種々の工程、例えばエピタキシャル成長工程、あるいはマスクを用いるフォトレジストの露光、あるいはウェハー内のエピタキシャル膜層の高均一性を要求するデバイス作成上の加工工程において大きな障害となり、最終的にはウェハー1枚当りの有効面積利用率を悪化させる原因になっている。

10

#### ( 考案の目的 )

15

本考案の処理装置を用いることにより、上記欠点のすべてを解決でき、かつ多数枚のウェハーの同時処理による時間短縮を可能にし、かつ保護膜の形成工程までを一連の連続工程として行うことを特徴とする新規なIII-V族化合物半導体ウェハ

20

(4)

一処理装置を提供することを目的とする。

( 考案の構成 )

本考案によれば、有機溶剤あるいは反応性液体  
あるいは反応性蒸気あるいは反応性気体あるいは  
乾燥不活性ガスを満す上部にフタを設けた昇温可  
5 能な処理容器で、かつ上記液体あるいは蒸気ある  
いは気体の導入および排出を兼ねる口もしくはパイ  
プを少なくとも2つ以上有し、該導入排出口も  
しくはパイプの少なくとも1つが、被処理ウェハ  
ーの上記容器内装填時の高さ以上の位置に上記導  
10 入排出口もしくはパイプの先端が設けられ、他の  
少なくとも1つの口もしくはパイプが上記容器底  
部に設けられ、該各々の導入排出口もしくはパイ  
プに接続したバブルが設けられた処理容器であっ  
15 て、該バブルの開閉操作による上記液体あるいは  
蒸気あるいは気体の導入排出で、順次上記処理容  
器内を置換し、処理することを特徴とするⅢ－Ⅴ  
族化合物半導体の表面処理装置が構成される。

( 本考案の作用 )

本考案の処理装置によれば、①有機溶剤による

(5)

ウェハー洗浄の汚染，②ウェハー表面の損傷，③各工程の煩雑さ，④ウェハー表面のエッチングによる面ダレなどの従来法の持つ欠点を除去することができる。なぜならば、本考案の処理装置によれば、機械化学研磨後のウェハーは有機溶剤による洗浄後、同一装置内で直ちに引き続き洗浄表面に保護膜が形成されるので、表面は汚染を受けず、又損傷から保護されるからである。また、これらの工程を一連に同一装置内で行うため操作は非常に簡単となる。

10

本考案の処理装置により表面処理を受けたⅢ－Ⅴ族化合物半導体ウェハーにおいては、該ウェハーを結晶成長用基板として用いる場合にも従来行っていた硫酸系の化学薬品によるエッチング処理を必ずしも行わない。本考案者らによる検討の結果、従来のエッチング工程は必ずしも必要でないことが判明し、有機溶剤による洗浄を受けたウェハーをハロゲンガスあるいはハロゲン化水素ガスあるいはこれらを含む不活性ガス、あるいは液状の該ハロゲンの酸と接触させるか、あるいは次亜

15

20

(6)



塩素酸ナトリウムの水溶液あるいは過酸化水素水  
あるいは純水と接触させることにより、その清浄  
表面に変成層を形成し、これを表面保護膜として  
活用した場合、該保護膜を除去した表面は極めて  
良好であることが判明した。該表面保護膜は処理  
薬品によりその特性が異なる。しかし、ハロゲン  
処理する場合の保護膜形成と次亜塩素酸ナトリウ  
ムなどにより酸化処理する場合の保護膜形成とで  
は、形成された保護膜は異なるが、いずれの保護  
膜でもその形成までの工程をすべて同一装置内で  
清浄表面を作り、清浄表面を保ったまま連続的に  
保護膜を形成できる本考案の処理装置の効果の 1  
つの表われである。

5

10

本考案の処理装置において、Ⅲ－Ⅴ族化合物半  
導体ウェハの表面をハロゲン処理した保護膜を  
形成するためには、本考案の処理装置の容器内に  
臭素ガスもしくはヨウ素ガスなどのハロゲンガス  
あるいは弗化水素、塩化水素、臭化水素もしくは  
ヨウ化水素ガスなどのハロゲン化水素ガス、もし  
くはこれらのうち少なくとも 1 種のハロゲンを含

15

20

(7)



む不活性ガスあるいは液体状のそれらの酸を導入し、該容器内温度を $+10^{\circ}\text{C}$ ないし $+250^{\circ}\text{C}$ の温度条件下に保ち、該Ⅲ—Ⅴ族化合物半導体ウェハーと接触させることで達成される。ハロゲン処理による保護膜は、ウェハー表面を保護のために被膜しているだけでなく、表面に残留する不純物およびウェハー結晶をその極く薄い層を揮発性の高い化合物に変質させている。この保護膜の厚さはその形成時に例えば処理容器の温度と処理時間とを適当に変えることで変化させることができる。

1

一方、本考案の処理装置において、Ⅲ—Ⅴ族化合物半導体ウェハーの表面を酸化処理した保護膜を形成するためには、本考案の処理装置の容器内に、次亜塩素酸ナトリウムの水溶液、あるいは過酸化水素水、あるいは純水、もしくはこれらのうちの少なくとも1種の蒸気あるいは該蒸気を含む酸素ガスあるいは不活性ガスを導入し、 $+10^{\circ}\text{C}$ ないし $+400^{\circ}\text{C}$ の温度条件下に保ち、該Ⅲ—Ⅴ族化合物半導体ウェハーと接触させることで達成される。

1

2

(8)

酸化処理による保護膜は、上記ハロゲン処理による保護膜とはその特性が異なり、ウェハー表面を機械的損傷の受け難い化合物に変質させている。

このため、この保護膜形成のために処理を受けたウェハーは、ウェハー表面に加工され設けられたデバイスを保護するためのパッシベーションとしても有効である。例えば、砒化ガリウムウェハーを上記薬品で処理した場合、砒化ガリウム表面は亜砒酸ガリウムに変質し、この変成層は機械的に硬く、損傷あるいは外部からの保護性が良好である。この保護膜の厚さはその形成時に例えば、処理温度と時間を適当に選ぶことで変化させることができる。

本考案の処理装置の特徴は、いずれの保護膜でも、その形成までの工程をすべて同一装置内で清浄表面を保ったまま連続的に処理可能な事にある。

以下、図面を用いて実施例を詳細に説明する。

(実施例 1.)

第 1 図は本考案の処理装置の一例である。III-V 族化合物半導体の表面処理の手順の 1 例をもつ

(9)

て本考案の処理装置を説明する。

内面に弗素樹脂がコーティングされたステンレス製容器 1 に、気相成長用基板として使用される砒化ガリウムウェハー 2 をウェハー支持台 3 に乗せ、納める。この後、パイプ 4 およびバルブ 5 を備えている弗素樹脂コーティングされたフタ 6 を閉じ、バルブ 5 が開いた状態でパイプ 4 からトリクロールエチレンを導入し、ウェハー支持台 3 より高い位置まで設けられたパイプ 7 からオーバーフローするまで容器内を満たす。この時バルブ 8 およびバルブ 9 は閉じ、バルブ 5 もしくはバルブ 10 は開いておく。

5

10

トリクロールエチレンを満たし、加熱ヒータ 11 により容器内温度を約 60℃とし、バルブ 5 もしくはバルブ 10 のいずれか開いている方に接続されたパイプ 4 もしくはパイプ 7 より蒸気を排気する。約 20 分加熱状態で洗浄した後、バルブ 8 を開き容器内トリクロールエチレンを容器底部に設けられた口 14 より排出し、再びバルブ 8 を閉じ、新たなトリクロールエチレンをパイプ 4 から導入し、再び加

15

20

(10)



熱状態で洗浄する。上記トリクロールエチレン洗浄を行う別の方法として、バルブ 5 およびバルブ 10 を閉じ、バルブ 8 およびバルブ 9 を開けポンプあるいはトリクロールエチレンを容器より高い位置に上げておき重力によって流す等の手段を用いて、容器底部に設けられた口よりトリクロールエチレンを導入し、パイプ 7 からオーバーフローするまで容器内を満す。しかる後バルブ 8 は閉じ加熱ヒータ 11 による昇温後、煮沸洗浄を行ない、パイプ 7 よりトリクロールエチレン蒸気を排気する。この場合、パイプ 4 およびバルブ 5 は何の作用も持たないため、フタ 6 はパイプ 4 およびバルブ 5 を備えない単なるフタでもかまわない。なお、オーバーフローおよび蒸気の排出を行なうパイプ 7 はウェハーより高い位置（例えば第 2 図 27 の如き位置）となる容器側壁に設けられた口 13 で代用することも可能である。同様な洗浄操作を 2 ～ 3 回繰り返した後、必要に応じて溶液を交換し、アセトン洗浄、アルコール洗浄を行う。この後バルブ 5 および 10 を閉じておき、バルブ 8 を開

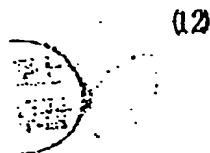
(11)



き、さらにバルブ9を開き乾燥用窒素ガスをパイ  
プ12からパイプ7を通して導入し、容器内部を充  
分に乾燥させる。その後乾燥用窒素ガス中に液体  
臭素から蒸発させた臭素蒸気を混合し、容器内に  
臭素蒸気を満たす。約30分間加熱状態で臭素ガ  
スとウェハーを反応させた後、窒素ガス中に混合  
していた臭素蒸気の供給を止め、さらに容器内の  
残留臭素ガスを排出する。この間に加熱用ヒータ  
11の電源を切り、容器内温度を降下する。冷却後  
ウェハーは取り出され、保管された。本考案の処  
理装置で、かかる処理を受けたウェハーは、保管  
容器から取り出され、そのまま成長装置にセット  
され、エピタキシャル成長されたが、成長層の表  
面状態は良好でかつ膜厚の均一性は非常に高くウ  
ェハー面内の有効利用率は95%以上であった。

(実施例2.)

処理装置は第1図に示すような一例の装置が再  
び用いられた。III-V族化合物半導体の表面処理  
手順の他の一例をもって本考案の処理装置の他の  
機能について説明する。



気相成長用基板として使用される砒化ガリウム  
ウェハー 2 がウェハー支持台 3 に乗せられ、実施  
例 1 と同様に容器 1 内に納められた。この後の有  
機溶剤による洗浄は実施例 1 と同様に行われ、か  
つ同様に容器内が十分に乾燥された。しかる後パ  
5  
ルプ 8 および 9 を閉じ、バルブ 5 および 10 を開  
き、さらにパイプ 4 から 0.3 規定の次亜塩素酸ナ  
トリウムの水溶液を導入し、ウェハー支持台 3 よ  
り上の位置まで貫通して設けられたパイプ 7 から  
オーバーフローした液が排出し始めるまで容器内  
10  
を満たす。バルブ 5 を閉じた状態で加熱用ヒータ  
11 により容器内温度を約 70℃にする。約 5 分間処  
理した後バルブ 8 およびバルブ 9 を開け、バルブ  
10 を閉じた状態でパイプ 12 を通してパイプ 7 よ  
り純水を導入し、容器底部に設けられた口 14 よ  
15  
り排出し、次亜塩素酸ナトリウムと速やかに置換  
されるべくウェハー 2 および容器内が流水洗浄さ  
れる。なお、過酸化水素水および純水の場合  
は、それぞれ処理温度を高く処理時間を長くしな  
ければならない。処理温度が 100℃を越え、400  
20

℃程度以下で処理する場合は溶液を容器 1 内に満たさずに、バルブ 9 およびバルブ 10 は閉じ、バルブ 5 およびバルブ 8 を開け、溶液の蒸気あるいは蒸気を含む酸素ガスあるいは不活性ガスをパイプ 4 から導入し、容器内ウェハーと反応させて処理することでもできた。いずれの溶液で処理された場合でも、加熱用ヒーターの電源を切り、ウェハー温度が約 50℃以下となったところ、パイプ 12 より導入される純水に換えて乾燥用窒素ガスをパイプ 12 より導入し、容器内およびウェハーを充分乾燥させる。フタ 6 を開けて処理されたウェハーが取り出された。

5

10

これらの処理に本考案の他の実施例を示した第 2 図の如き装置を用いることもできる。ウェハー 22 はウェハー支持台 23 に乗せられ、容器 21 内に納められる。この後、フタの中空部分 32 に冷却水を通すことが可能なフタ 26 を閉じ、バルブ 31 を閉じ、バルブ 29、30 を開けた状態で、容器 21 の側壁の上端に設けられたパイプ 25 より処理液体を導入し、容器 21 内に納められたウェハー

15

20

(14)



22の高さ以上の位置の容器21の側壁に設けられたパイプ27から処理液体がオーバーフローして排出し始めるまで容器に満す。処理の終わった排液はバルブ31を開け容器底部に設けられたパイプ28より排出される。一方、ガスによる処理を行なう場合、バルブ30を閉じ、バルブ29,31を開け、パイプ25もしくは28のいずれかにより処理ガスを導入し、処理ガスの導入しないパイプ25もしくは28のいずれかにより処理ガスを排出する。又、加熱ヒータ24より適時加熱して処理できる。本発明を実施した第1図および第2図に示す処理装置から得られるいずれのウェハーにも均一な変質層が形成されており、そのまま保管される。

( 考案の効果 )

このようにして変質層を形成して、保管された基板のうち、気相成長に必要な枚数だけ保管容器から取り出し、変質層の酸化膜を別の所定の方法により、成長装置に設置される直前に除去し、直ちに成長装置に挿入した。結晶成長を行ったところ、エピタキシャル成長層には異常成長による凹



凸がなく、表面に付着した塵埃が無く、表面に受ける損傷を無くする本考案の処理装置の効果を明確に表わしていた。又面ダレのないことによる均一性や平坦性の向上および処理方法の簡単化をもたらす本考案の処理装置の効果も極めてよく表われていた。

5

以上、第1図、第2図のごとき装置を用いた実施例を示したが、本考案の処理装置は第1図、第2図のごとき装置の形状に特に制限されるものではない。

10

#### 図面の簡単な説明

第1図、第2図は本考案を実施した一例を示すⅢ－Ⅴ族化合物半導体の表面処理装置について、主に断面を示した説明図である。

図中、1、21は一連の手順が実施できる容器本体を、2、22は処理されるⅢ－Ⅴ族化合物半導体ウェハーを、3、23はウェハー支持台を、4、7、25および27はウェハー2、22の高さより高い容器1、21の位置に設けられた導入排出パイプを、

15

(16)

269

13は同じくウェハーの高さより高い位置に設けられた導入排出口を、14は容器の底部に設けられた導入排出口を、28は同じく容器の底部に設けられた導入排出パイプを、12は分岐された導入排出パイプを、6, 26は容器のフタを、32は水を流すフタの中空部分を、5, 8, 9, 10, 29, 30および31は種々の気体や蒸気や液体を制御するバルブを示す。11, 24はウェハー支持台3, 23を加熱するためのヒータで容器内の温度を任意に制御する。

代理人 弁理士 内 原 晋

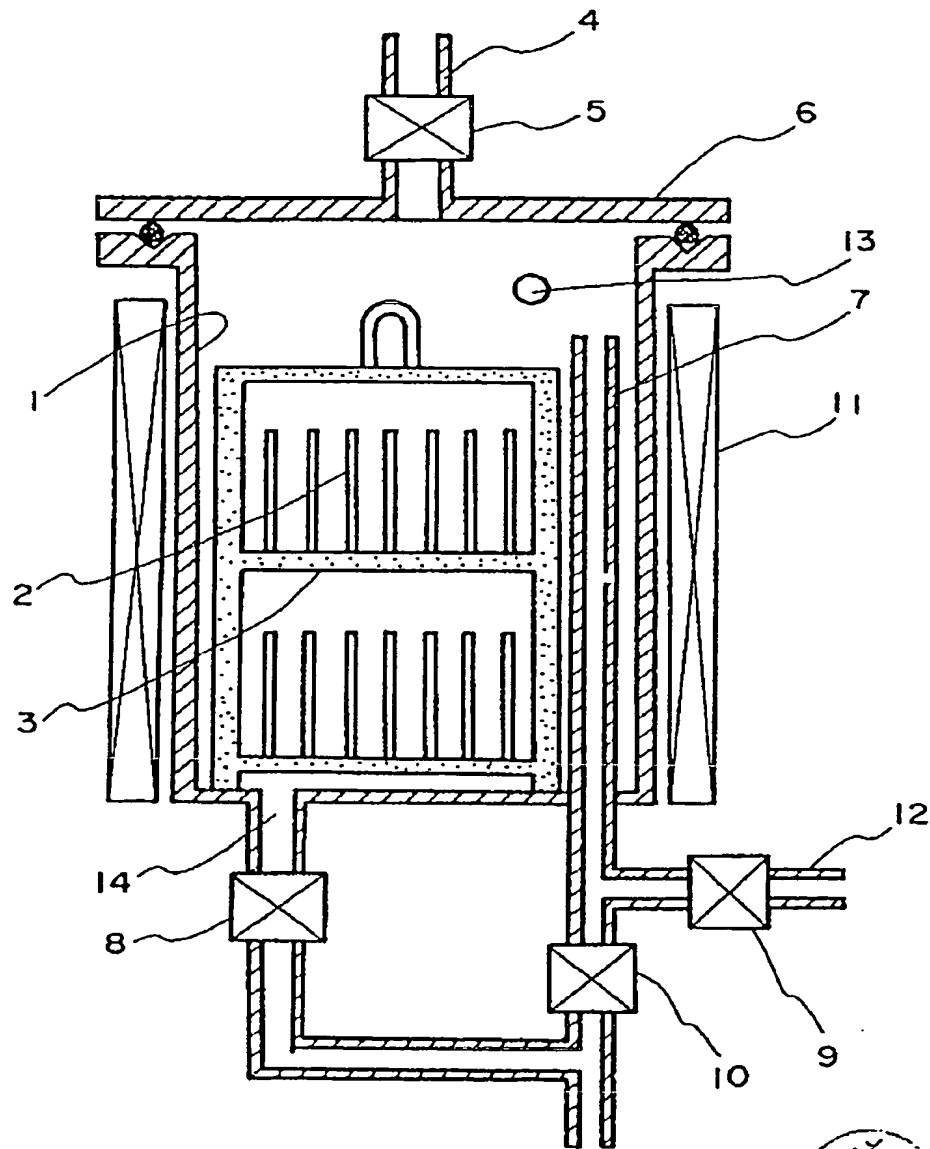


07



270

才 1 図



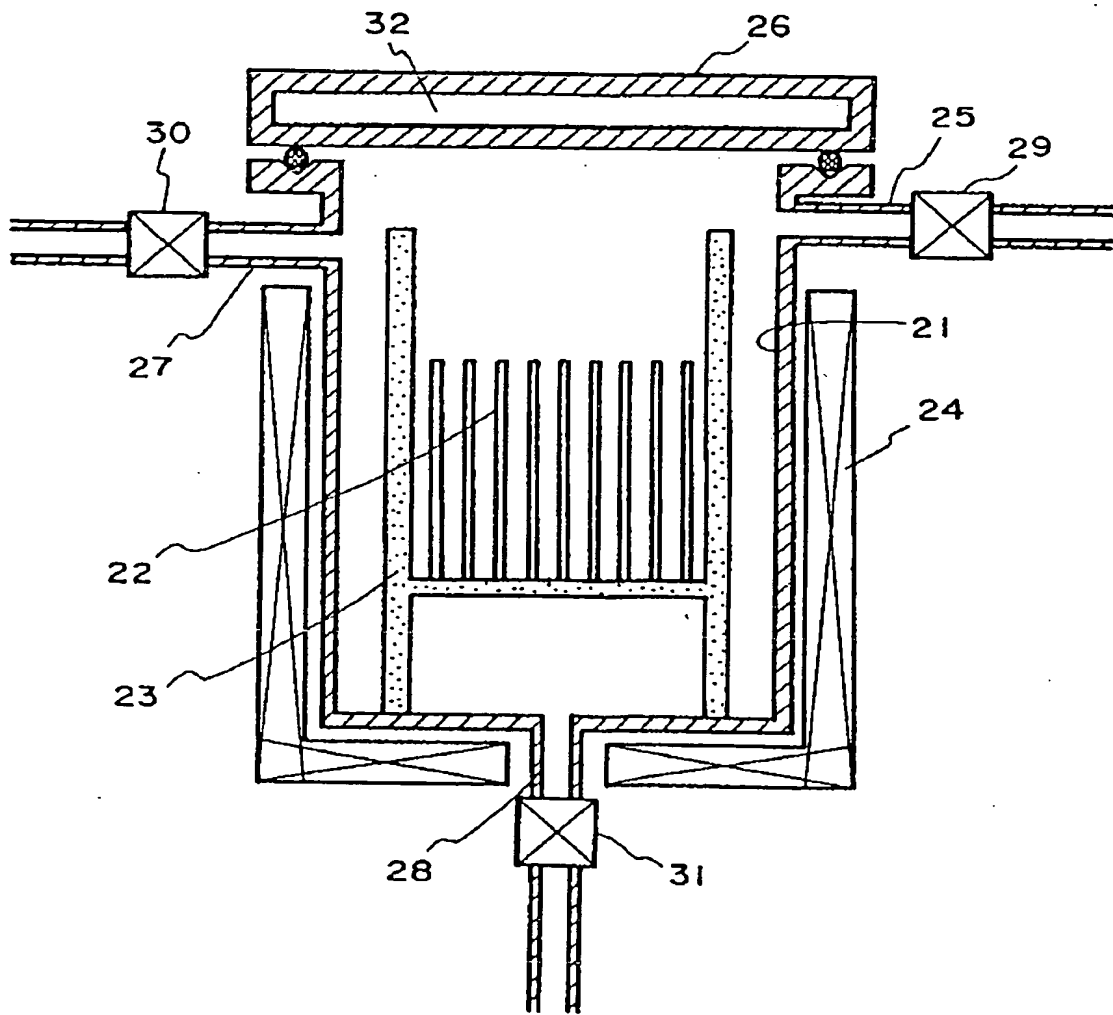
代理人 弁理士 内 原 晋



271

実開 59-128733

才 2 図



代理人 井理士 内 原 晋



272

実開59-128733